

BEST AVAILABLE COPY

PCT/EP200 4 / 0 1 2 5 1 4

55060

PA 1177972

RECEIVED

22 NOV 2004

WIPO

PCT

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

June 09, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/517,883

FILING DATE: November 07, 2003

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



*M. K. Hawkins*  
M. K. HAWKINS

Certifying Officer

PATENT APPLICATION SERIAL NO. \_\_\_\_\_

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
FEE RECORD SHEET

11/10/2003 BSAYAS11 00000111 60517883

01 FC:1005

160.00 OP

Repln. Ref: 11/10/2003 BSAYAS11 0013114500  
DAB:110345 Name/Number:60517883  
FC: 9204 \$130.00 CR

PTO-1556  
(5/87)

**PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET**

Ref. No. PF0000055060


This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 USC 111(b).

1. INVENTOR(s) APPLICANT(s)			
Last Name	First Name/ Middle Initial	Residence	Citizenship
HARDEN	John S.		
Begliomini	Edson	Sao Paulo, Brazil	Brazilian
Bardinelli	Ted Robert	Durham, NC	USA
Everson	Albert C.	Cary, NC	USA
Ypema	Hendrik	Research Triangle, NC	USA
Holt	Thomas J.	Holly Springs, NC	USA
Zawierucha	Joseph E.		
Westberg	Dan E.	Cary, NC	USA

22582 U.S. PTO  
60/517883

2. TITLE OF THE INVENTION: MISCHUNGEN ENTHALTEND STROBILURINE UND ETHYLEN-MODULATOREN
3. CORRESPONDENCE ADDRESS:  
 Keil & Weinkauff  
 1350 Connecticut Ave., N.W.  
 Washington, D.C. 20036  
 (202) 659-0100; (202) 659-0105-fax
4. ENCLOSED APPLICATION PARTS:  
☒ Specification 21 pages  
☐ Drawings      sheets  
☒ Claims 13 claims
5. METHOD OF PAYMENT  
☒ A check in the amount of \$160.00 is attached to cover the required Provisional filing fee.  
☐ The commissioner is hereby authorized to charge any deficiency in fees to Deposit Account 11.0345.
6. The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.  
☒ No  
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: \_\_\_\_.

Respectfully submitted,  
 KEIL & WEINKAUF

  
 Herbert B. Keil  
 Reg. No. 18,967

HBK/kas

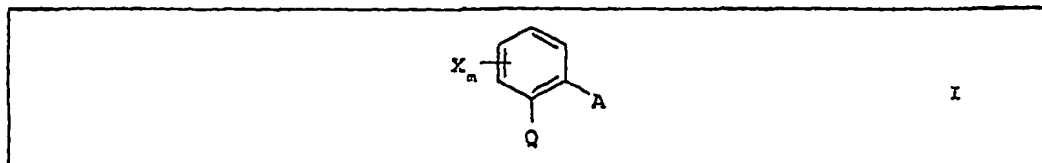
1350 Connecticut Ave., N.W.  
 Washington, D.C. 20036  
 (202)659-0100

Mischungen enthaltend Strobilurine und Ethylen-Modulatoren

Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I

5



worin

X Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl;

10

m 0 oder 1;

Q C(=CH-CH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>, C(=CH-OCH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>,  
C(=N-OCH<sub>3</sub>)-CONHCH<sub>3</sub>, C(=N-OCH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub> oder  
N(-OCH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>;

15

A -O-B, -CH<sub>2</sub>O-B, -OCH<sub>2</sub>-B, -CH=CH-B, -C≡C-B, -CH<sub>2</sub>O-N=C(R<sup>1</sup>)-B oder -  
CH<sub>2</sub>O-N=C(R<sup>1</sup>)-C(R<sup>2</sup>)=N-OR<sup>3</sup>, wobei

20

B Phenyl, Naphthyl, 5-gliedriges oder 6-gliedriges Hetaryl oder 5-  
gliedriges oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei N-  
Atome und/oder ein O- oder S-Atom oder ein oder zwei O- und/oder  
S-Atome bedeutet, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substi-  
tuiert sind durch einen bis drei Reste R<sup>a</sup>:

25

R<sup>a</sup> Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halo-  
gen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-  
C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl,  
C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl,  
Benzyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, 5- oder 6-  
gliedriges Hetaryl, 5- oder

35

6-gliedriges Hetaryloxy, C(=NOR')-OR'' oder OC(R')<sub>2</sub>-  
C(R'')=NOR'',

## 2

wobei die cyclischen Reste ihrerseits unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R<sup>b</sup>:

- 5 R<sup>b</sup> Cyano, Nitro, Halogen, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyl, Benzyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy oder C(=NOR')-OR";
- 10
- 15 R' Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl;
- 20 R<sup>c</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkynyl;
- 25 R<sup>1</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;
- 30 R<sup>2</sup> Phenyl, Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetarylcarbonyl oder 5- oder 6-gliedriges Hetarylsulfonyl, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substituiert sind durch ein bis drei Reste R<sup>a</sup>,
- 35 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylsulfonyl, oder C(R')=NOR", wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R<sup>c</sup>:
- 40 R<sup>c</sup> Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder
- 45

5 6-gliedriges Heterocycloxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei Reste  $R^3$  tragen können; und

10  $R^3$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl bedeuten, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen unsubstituiert oder durch einen bis drei Reste  $R^c$  substituiert sind;  
und

b) einen oder mehrere Ethylen-Modulatoren (II) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- 15 o Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen wie Derivate des Vinylglycins, Hydroxylamine, Oximetherivate;
- 20 o Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:  $Co^{++}$ - oder  $Ni^{++}$ -Ionen in pflanzenverfügbarer Form; radikalfangende phenolische Substanzen wie *n*-Propylgallat; Polyamine wie Putrescin, Spermin oder Spermidin; ACC-Strukturanaloga wie  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure oder L-Aminocyclopropen-1-carbonsäure; Salicylsäure oder Acibenzolar-S-Methyl; Strukturanaloga von Ascorbinsäure, die als Hemmstoffe der ACC-Oxidase fungieren wie Prohexadione-Ca oder Trinexapac-ethyl; und Triazolyle als Hemmstoffe
- 25 von Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen, die als Hauptwirkung den Metabolismus von Gibberellinen blockieren wie Paclobutrazol oder Uniconazole;
- 30 o Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung ausgewählt aus der Gruppe: Strukturanaloga des Ethylens wie 1-Methylcyclopropan oder 2,5-Norbornadien und 3-Amino-1,2,4-triazol oder  $Ag^{++}$ -Ionen

in einem Gewichtsverhältnis I zu II von 20 : 1 bis 0,05 : 1.

35 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Phakopsora pachyrhizi* oder *Phakopsora meibomia* bei Leguminosen sowie ein Verfahren zur Ertragssteigerung bei Leguminosen durch Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen.

40 Bis vor kurzem gab es in den wichtigsten Anbaugebieten für Leguminosen (insbesondere Soja) keinen Befall von Schadpilzen wie Rost, der von übermäßiger wirtschaftlicher Bedeutung war. In den Jahren 2001 und 2002 trat jedoch in Südamerika vermehrt

starker Rostbefall in Sojakulturen durch die Schadpilze *Phakopsora pachyrhizi* und *Phakopsora meibomiae* auf. Es kam zu erheblichen Ernte- und Ertragsausfällen. Neben Soja werden auch andere Leguminosengattungen und -arten von diesen Schadpilzen befallen.

5

Verbindungen der Formel I sind in der Literatur unter dem Namen Strobilurine bekannt. Ebenso wie die Azole (III) gehören sie zu modernen und äußerst effektiven fungiziden Wirkstoffen (s. beispielsweise Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1328-1349; Pesticide Manual, Herausgeber C. Tomlin, 12<sup>th</sup> Ausgabe). Über die Wirkung der o.g. Verbindungen speziell gegen Schadpilze wie *Phakopsora pachyrhizi* und *Phakopsora meibomiae* ist bislang nur wenig bekannt. In der Fachliteratur konnten keine einschlägigen Hinweise gefunden werden. Recherchen im Internet waren ebenfalls nur wenig ergiebig, z.B.:

10

[http://www.saspp.org/archived\\_articles/tablessoybeanrust\\_2002.html](http://www.saspp.org/archived_articles/tablessoybeanrust_2002.html)

[http://www.aphis.usda.gov/ppq/ep/soybean\\_rust/UreMeiPp502.pdf](http://www.aphis.usda.gov/ppq/ep/soybean_rust/UreMeiPp502.pdf)

15

<http://www.ipmcenters.org/NewsAlerts/soybeanrust/Brazil2002.pdf>

<http://www.ipmcenters.org/NewsAlerts/soybeanrust/USDA.pdf>

Alle hier angegebenen Fungizid-Empfehlungen scheinen einen eher vorläufigen Charakter zu besitzen. Effekte auf den Blattfall werden nicht beschrieben.

20

Ein weiteres Problem besteht darin, dass sich durch Anwendung selbst von äußerst wirkungsvollen Fungiziden Pflanzenschäden nicht ganz vermeiden lassen. Nach Befall wird die Assimilationsleistung der Pflanzen durch Ausbildung von Blatt-Nekrosen herabgesetzt. Weiterhin wird durch die Pathogene bei der Sojapflanze eine vorzeitige Alterung der Blätter und Entlaubung der Pflanzen hervorgerufen. Ernte- und Ertragsausfälle sind zu beklagen. Ziel der Erfindung war daher das Auffinden eines Verfahrens, mit dem sowohl die Schadpilze bekämpft werden können als auch der von ihnen in der Wirtspflanzen ausgelöste vorzeitige Blattfall unterbunden werden kann.

25

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich durch Applikation der erfindungsgemäßen Kombination aus einem Strobilurin-Fungizid und einem Ethylen-Modulator die obengenannte Aufgabe gelöst werden kann. Die Wirtspflanzen weisen nach der Schadpilzbekämpfung mit der erfindungsgemäßen Mischung deutlich geringere Pflanzenschäden auf als nach Behandlung mit einem herkömmlichen Pflanzenschutzmittel.

30

Unter Ethylen-Modulatoren versteht man Substanzen, die die natürliche Bildung des Pflanzenhormons Ethylen oder aber seine Wirkung blockieren. [Übersichten z.B. in M. Lieberman (1979), Biosynthesis and action of ethylene, Annual Review of Plant Physiology 30: 533-591 // S.F. Yang und N.E. Hoffman (1984), Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants, Annual Review of Plant Physiology 35: 155-189 // E.S. Sisler et. al. (2003), 1-substituted cyclopropenes: Effective blocking agents for ethylene

40

action in plants, Plant Growth Regulation 40: 223-228]. Zu unterscheiden sind hier hauptsächlich drei Gruppen:

- 5       ○ Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen

      Z.B. Derivate des Vinylglycins (Rhizobitoxin, Aminoethoxyvinylglycin, Methoxyvinylglycin), Hydroxylamine (L-Canalin, Aminoxyessigsäure) oder Oximetherivate [gemäß EP-A-0 243 834 und EP-A 0 501 326 bzw. J. Kirchner et al. (1993), Effects of novel oxime ether derivatives of aminoxyacetic acid on ethylene formation in leaves of oilseed rape and barley and on carnation flower senescence, Plant Growth Regulation 13: 41-46].
- 10       ○ Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren

      Z.B.  $\text{Co}^{++}$ - oder  $\text{Ni}^{++}$ -Ionen, radikalfangende phenolische Substanzen (z.B. *n*-Propylgallat), Polyamine (z.B. Putrescin, Spermin, Spermidin), ACC-Strukturanaloga (z.B.  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, L-Aminocyclopropan-1-carbonsäure), Salicylsäure [C.A. Leslie und R.J. Romani (1988), Inhibition of ethylene bio-synthesis by salicylic acid, Plant Physiology 88: 833-837] einschließlich seines synthetischen Analogons Acibenzolar-S-Methyl, Strukturanaloga von Ascorbinsäure, die als Hemmstoffe der ACC-Oxidase fungieren [z.B. Prohexadione-Ca, Trinexapac-ethyl – W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531] sowie Triazolyle als Hemmstoffe von Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen, die als Hauptwirkung den Metabolismus von Gibberellinen blockieren [z.B. Paclobutrazol, Uniconazole – W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531].
- 20       ○ Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung

      Diese Substanzen besetzen beispielsweise den Ethylen-Rezeptor im Zielgewebe mit hoher Affinität und unterbinden damit eine Wirkung von Ethylen [Strukturanaloga des Ethylens (z.B. 1-Methylcyclopropan, 2,5-Norbornadien), 3-Amino-1,2,4-triazol oder  $\text{Ag}^{++}$ -Ionen (z.B. aus Silberthiosulfat)].

- 35       In der Literatur sind für einige dieser Ethylen-Modulatoren verschiedene zusätzliche Wirkungen beschrieben. Beispielsweise ist erwähnt, dass Acylcyclohexandione wie Prohexadione-Ca oder Trinexapac-ethyl zu einem Schutz von Kulturpflanzen gegen biotische und abiotische Stressoren führen können [z.B. EP 0 123 001 A1, Seite 27, Zeilen 20 und 21 (für Prohexadione und verwandte Substanzen) oder für Trinexapac-ethyl und verwandte Verbindungen in EP 0 126 713]. In Bazzi et al. (European Journal of Horticultural Science 68: 108-114 und 115-122) werden mehrere Beispiele genannt,
- 40



in denen in bestimmten Wirtspflanzen durch die genannten Verbindungen Resistenz gegen bestimmte Pathogene induziert wird. Bei einigen Wirt-Pathogen-Kombinationen kann jedoch kein derartiger Effekt erzielt werden. Für Leguminosen liegen keine Beispiele vor.

5

Kobalt ist als Spurenelement für die Pflanzenernährung von Bedeutung. Von Hemmstoffen der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in ACC hemmen, ist beschrieben, dass sie auch in landwirtschaftlich genutzten Böden die Ethylenbildung herabsetzen können. Dadurch wird ein verbessertes Pflanzenwachstum und bei Leguminosen eine intensiviertere Bildung von Wurzelknöllchen ermöglicht (EP-A 0 767 607).

Andere Typen der genannten Ethylen-Modulatoren sind verschiedentlich auf ihre Fähigkeit hin untersucht worden, ob sie bei Kulturpflanzen eine Wirkung gegen biotische oder abiotische Stressoren ausüben können. Bekannt ist, dass Triazolye, wie Paclobutrazol und Uniconazole aufgrund ihrer strukturellen Nähe zu bestimmten Fungiziden eine gewisse pilzabtötende Wirkung aufweisen [vergl. W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531]. Salicylsäure und das von ihm abgeleitete Acibenzolar-S-methyl lösen Resistenzreaktionen gegen Pathogenbefall aus [M. Oostendorp et al. (2001), Induced disease resistance in plants by chemicals, European Journal of Plant Pathology 107:19-28]. Aus der einschlägigen Literatur ist jedoch nicht ersichtlich, dass die genannten Ethylen-Modulatoren durch Pilze hervorgerufenen Pflanzenschädigungen speziell bei Soja entgegenwirken.

25

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die gleichzeitige Anwendung von fungiziden Verbindungen der Formel I und gegebenenfalls Azolen III, sowie von Ethylen-Modulatoren II Pathogen-bedingte Pflanzenschäden (insbesondere ein vorzeitiger Blattfall) bei Leguminosen besser vermieden werden können als durch eine alleinige Fungizidbehandlung. Gesteigerte Erträge bei einer erhöhten Qualität des Ernteguts sind die unmittelbare Folge.

30

Geeignete Fungizide zur Bekämpfung von Schadpilze insbesondere von *Phakopsora pachyrhizi* und *Phakopsora meibomia* sind die eingangs erwähnten Verbindungen der Formel I (Strobilurine).

35

Insbesondere haben sich Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin Picoxystrobin, oder Trifloxystrobin und besonders bevorzugt Pyraclostrobin zur Behandlung der oben erwähnten Pilzerkrankungen als geeignet erwiesen.

40

Die oben erwähnten Strobilurine sind aus der Literatur bekannt (siehe [www.hclrss.demon.co.uk](http://www.hclrss.demon.co.uk))

- 5        - Dimoxystrobin, (E)-2-(methoxyimino)-N-methyl-2-[ $\alpha$ -(2,5-xylyloxy)-o-tolyl]acetamide, bekannt aus EP-A 477 631 und EP-A 398 692;
- Azoxystrobin, methyl (E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, bekannt aus EP 382375;
- Fluoxastrobin, E-[2-[6-(2-chlorophenoxy)-5-fluoropyrimidin-4-yloxy]phenyl](5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin-3-yl)methanone O-methyloxime, bekannt aus WO 95/04728;
- 10       - Kresoxim-methyl, methyl (E)-methoxyimino[ $\alpha$ -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, bekannt aus EP 253 213;
- Metominostrobin, (E)-2-(methoxyimino)-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamide, bekannt aus EP-A 398 692;
- 15       - Orysastrobin, (2E)-2-(methoxyimino)-2-[2-[(3E,5E,6E)-5-(methoxyimino)-4,6-dimethyl-2,8-dioxa-3,7-diazanona-3,6-dien-1-yl]phenyl]-N-methylacetamide, bekannt aus WO-A 97/15552;
- Picoxystrobin, methyl (E)-3-methoxy-2-[2-[6-(trifluoromethyl)-2-pyridyloxymethyl]phenyl]acrylate bekannt beispielsweise aus EP 278595
- 20       - Pyraclostrobin, methyl N-[2-[1-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazol-3-yloxymethyl]phenyl](N-methoxy)carbamate bekannt beispielsweise aus EP 804 421
- Trifloxystrobin, methyl (E)-methoxyimino-[(E)- $\alpha$ -[1-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-m-tolyl)ethylideneaminoxy]-o-tolyl]acetate, bekannt aus EP-A 460575.
- 25

Neben ihrer hervorragenden Wirkung gegen Rostpilze erhöhen die Strobilurine ferner die Ertragskraft bei Leguminosen. Unter Leguminosen fallen insbesondere die folgenden Kulturpflanzen: Lupinen, Klee, Luzerne, Erbsen, Bohnen (Phaseolus- und Vicia-Arten), Linsen, Kichererbsen, Erdnüssen und insbesondere Soja. Von Ertragssteigerungen, die nicht auf die fungizide Wirkung der Strobilurine zurückzuführen sind, wurde bereits bei der Anwendung von Strobilurinen im Getreide berichtet (Koehle H. et al, in *Gesunde Pflanzen* 49 (1997), Seiten 267 –271; Glaab J. et al. *Planta* 207 (1999), 442-448).

35

Bei der Anwendung von Strobilurinen, insbesondere Pyraclostrobin in Soja ist die Ertragssteigerung überraschend groß. Die Erhöhung der Ertragskraft in Kombination mit der hervorragenden Rostwirkung der Strobilurine bei Leguminosen macht das erfindungsgemäße Verfahren für den Farmer besonders interessant. Ausgezeichnete Ergebnisse lassen sich bei Anwendung von Pyraclostrobin erzielen.

40

Weiterhin lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch andere Schadpilze, die bei Leguminosen häufig auftreten, sehr gut bekämpfen. Die wichtigsten Pilzkrankheiten in Soja sind im folgenden aufgeführt:

- 5
- *Microsphaera diffusa*
  - *Cercospora kikuchii*
  - *Cercospora sojina*
  - *Septoria glycines*
- 10
- *Colletotrichum truncatum*
  - *Corynespora cassicola*

Wie eingangs erwähnt sind unter Ethylen-Modulatoren vorzugsweise die folgenden Verbindungen zu verstehen: Rhizobitoxin, Aminoethoxyvinylglycin, Methoxyvinylglycin.

- 15
- L-Canalin, Aminoxyessigsäure, Oximetherderivate (gemäß EP-A-0 243 834 und EP-A 0 501 326),  $\text{Co}^{++}$ - oder  $\text{Ni}^{++}$ -Ionen, *n*-Propylgallat, Putrescin, Spermin, Spermidin,  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, L-Aminocyclopropen-1-carbonsäure, Salicylsäure, Acibenzolar-S-Methyl, Prohexadione-Ca, Trinexapac-ethyl, Paclobutrazol, Uniconazole, 1-Methylcyclopropen, 2,5-Norbornadien, 3-Amino-1,2,4-triazol oder  $\text{Ag}^{++}$ -Ionen.

- 20
- Besonders geeignete Ethylen-Modulatoren in den erfindungsgemäßen Mischungen sind Aminoethoxyvinylglycin, Aminoxyessigsäure,  $\text{Co}^{++}$ -Ionen in pflanzenverfügbarer Form (anorganische Salze, Komplexe oder Chelate mit organischen Verbindungen),  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, Salicylsäure, Acibenzolar-S-Methyl, Prohexadione-Ca und Trine-
- 25
- xapac-ethyl.

- Insbesondere bevorzugt sind  $\text{Co}^{++}$ -Ionen in pflanzenverfügbarer Form (anorganische Salze, Komplexe oder Chelate mit organischen Verbindungen), Salicylsäure und Prohexadione-Ca (EP-A 123001). Dabei können eine oder mehrere dieser Ethylen-
- 30
- Modulatoren in Mischung mit Strobilurinen (ggf. mit zusätzlichem Azol) erfindungsgemäß eingesetzt werden.

- Die Strobilurine (I) und Ethylen-Modulatoren (II) werden in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 0,05 : 1 und vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 0,05 : 1 und insbesondere bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 0,1 : 1 eingesetzt. Der Gewichtsanteil der Ethylen-Modulatoren kann sich dabei auf mehrere Wirkstoffe verteilen.
- 35

Die Strobilurin-Mischungen mit Ethylen-Modulatoren eignen sich zur Bekämpfung der o.g. Krankheiten. Den Mischungen können jedoch noch weitere Wirkstoffe zugesetzt werden, wie z.B. Herbizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Fungizide oder auch Düngemittel. Beim Vermischen der Strobilurine bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquillon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Benthialdicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetate, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovaldicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid
- Sulfensäurederivate wie Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Für das erfindungsgemäße Verfahren bewährt haben sich Mischungen die neben Strobilurinen I und Ethylen Modulatoren II ein Azol III, wie beispielsweise Bromoconazol, Cyproconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Metconazol, Myclobutanil, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol oder Triticonazol  
5 erwiesen. Insbesondere bevorzugt ist die Mischung von Pyraclostrobin, Ethylen Modulatoren II und Epoxiconazol.

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer  
10 wirksamen Menge der Wirkstoffkombinationen behandelt. Insbesondere werden die oberirdischen Pflanzenteile der Leguminosen, insbesondere die Blätter mit einer wässrigen Aufbereitung der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien oder Pflanzen durch die Pilze erfolgen.

15 Die Mischungen erhöhen die Ertragskraft insbesondere bei Leguminosen. Besondere Bedeutung haben sie dabei für die Behandlung von Lupinen, Klee, Luzerne, Erbsen, Bohnen (Phaseolus- und Vicia-Arten), Linsen, Kichererbsen, Erdnüssen und insbesondere Soja.

20 Wie weiter oben erwähnt, wird durch bestimmte Ethylen-Modulatoren die Ethylenbildung im Boden, d.h. im Wurzelbereich der Nutzpflanzen reduziert (EP-A 767 607). Es ist davon auszugehen, dass auch nach einer Blattapplikation ein bestimmter Teil derartiger Substanzen in den Erdboden gelangt (z.B. durch Abwaschen bei Regenfällen). Dementsprechend besteht bei einem Teil der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ein zusätzlicher Nutzeffekt in einer Bodenverbesserung: Ein verminderter Ethylengehalt in der Rhizosphäre erlaubt ein allgemein besseres Pflanzenwachstum; bei  
25 Leguminosen werden mehr Wurzelknöllchen gebildet und so vermehrt  $N_2$  assimiliert. Diese Effekte können zu einer zusätzlichen Ertragssteigerung führen.

30 Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Anwendung der Mischungen an gentechnisch veränderten Leguminosen, insbesondere Sojapflanzen. Heute sind beispielsweise Sojapflanzen, die gegen Herbizide wie Glyphosate resistent sind, oder Pflanzen, die insektizide Wirkstoffe bilden, auf dem Markt. Die gentechnisch veränderten Pflanzen sind teilweise empfindlicher als herkömmliche Züchtungen. Des weiteren ist die Anschaffung des entsprechenden Saatguts in der Regel teurer, so dass der Schutz dieser Kulturpflanzen besonders wichtig  
35 ist.

- Verfahren zur Herstellung von Pflanzen, die gegenüber der Einwirkung von Glyphosate resistent sind, sind in der jüngeren Literatur beschrieben (EP-A 218 571, EP-A 293 358, WO-A 92/00377 and WO-A 92/04449). In Chemical Abstracts, 123, No.21 (1995) A.N. 281158c ist die Herstellung Glyphosate resistenter Sojapflanzen beschrieben.
- 5 Andere Glyphosate resistente Leguminosen können auf ähnliche Weise hergestellt werden. Methoden zur Transformation von Leguminosen sind in der Literatur bekannt und können wie weiter oben dargestellt dazu verwendet werden beispielsweise Glyphosate resistente Bohnen, Erbsen, Linsen, Erdnüsse und Lupinen herzustellen:
- 10 *Plant Science (Shannon)* 150(1) Jan.14.2000, 41-49; *J. of Plant Biochemistry & Biotechnology* 9(2) July, 2000, 107-110; *Acta Physiologiae Plantarum* 22(2), 2000, 111-119; *Molecular Breeding* 5(1) 1999, 43-51; *In Vitro Cellular & Developmental Biology, Animal* 34 (3 Part 2) March, 1998, 53A; *Plant Cell Reports* 16(8), 1997, 513-519 and 541-544; *Theoretical & Applied Genetics* 94(2), 1997, 151-158; *Plant Science*, 117 (1-2), 1996, 131-138; *Plant Cell Reports* 16(1-2), 1996, 32-37.
- 15 Beispielsweise können Sojasorten wie NIDERA AX 4919, die resistent gegen zahlreiche Pilzkrankheiten und das Herbizid Glyphosate sind, verwendet werden.
- Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,05 und
- 20 2,0 kg Wirkstoff pro ha.
- Werden in Mischungskomponente a) Mischungen von Strobilurinen (I) und Azolen (III) eingesetzt, so erfolgt dies üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis der Verbindungen
- 25 I zu III von 20:1 bis 0,05:1 und vorzugsweise von 10:1 bis 0,1:1.
- Bei den erfindungsgemäßen Mischungen aus Fungiziden (I + III) und Ethylen-Modulatoren (II) beträgt das Gewichtsverhältnis 20 : 1 bis 0,05 : 1 - vorzugsweise 10 : 1 bis 0,1 : 1. Dabei können mehrere Ethylen-Modulatoren (II) nebeneinander vorliegen.
- 30 Die Mischungen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.
- 35 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiemitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:
- 40

## 12

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate (z.B. Na-Dodecylsulfat), Alkylsulfonate, Fettalkohole (z.B. Lutensol® AO 10), Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether (z.B. Triton® X-100), Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, Fettalkoholalkoxylaten (z.B. Wettol® LF700), ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbiter, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat (z.B. Tween® 20), Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden erfindungsgemäße Mischungen aus Strobilurinen I, Ethylen-Modulatoren II, gegebenenfalls Azolen III und oberflächenaktiven Stoffen ausgewählt aus der Gruppe Alkylsulfate (z.B. Na-Dodecylsulfat), Fettalkohole (z.B. Lutensol® AO 10), Polyoxyethylensorbitanmonolaurat (z.B. Tween® 20), Alkylphenolpolyglykolether (z.B. Triton® X-100), Fettalkoholalkoxylaten (z.B. Wettol® LF700) verwendet.

- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Metha-

nol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

- 5     Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 10     Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

15

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

20

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A)    Wasserlösliche Konzentrate (SL)

- 25    10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B)    Dispergierbare Konzentrate (DC)

30

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

35    C)    Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.



## D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von  
5 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung  
wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturrax) in Wasser eingebracht und zu einer  
homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emul-  
sion.

## 10 E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Disper-  
gier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer  
Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdün-  
15 nung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

## F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Disper-  
20 gier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion,  
Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate  
hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lö-  
sung des Wirkstoffs.

## 25 G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Disper-  
gier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei  
der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirk-  
30 stoffs.

## 2. Produkte für die Direktapplikation

## H) Stäube (DP)

35

5 Gew.Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 %  
feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

## I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

40

## 15

0.5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

5

## J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

10

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

15

20 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

25

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

30

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoffanteil oder sogar die Wirkstoffe ohne Zusätze auszubringen.

35

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können

zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 zugemischt werden.

#### Anw ndungsbeispiel

5

Sojapflanzen der Sorte RS10 mit 8-12% Vorbefall durch *Phakopsora pachyrhizi* wurden während der Phase der Fruchtbildung mit praxisüblichen Geräten mit einer Mischung aus 133 g/ha Pyraclostrobin, 80 g/ha  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$  (= 20 g/ha Kobalt) und 100 g/ha Prohexadione-Ca durch Spritzapplikation behandelt. Als Vergleich dienten gänzlich unbehandelte Pflanzen sowie Pflanzen, die mit 133 g/ha Pyraclostrobin behandelt wurden. 8 Tage nach Behandlung zeigten die mit der reinen Fungizidvariante behandelten Pflanzen weniger Pathogenbefall als die gänzlich unbehandelten Pflanzen.

10

Dennoch kam es auch hier zu einem starken Blattfall. Dieser Blattfall war bei Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mischungen deutlich geringer ausgeprägt. Weiterhin

15

ergab die erfindungsgemäße Mischung gegenüber der reinen Fungizidmischung und noch mehr gegenüber den gänzlich unbehandelten Pflanzen einen signifikanten Mehrertrag an Sojabohnen.

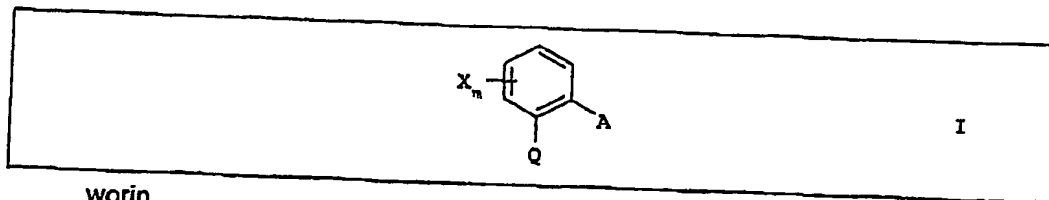
20

## Ansprüche

## 1. Mischung enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I

5



worin

X Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl;

10

m 0 oder 1;

Q C(=CH-CH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>, C(=CH-OCH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>,  
C(=N-OCH<sub>3</sub>)-CONHCH<sub>3</sub>, C(=N-OCH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub> oder  
N(-OCH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>;

15

A -O-B, -CH<sub>2</sub>O-B, -OCH<sub>2</sub>-B, -CH=CH-B, -CDC-B, -CH<sub>2</sub>O-N=C(R<sup>1</sup>)-B oder -  
CH<sub>2</sub>O-N=C(R<sup>1</sup>)-C(R<sup>2</sup>)=N-OR<sup>3</sup>, wobei

20

B Phenyl, Naphthyl, 5-gliedriges oder 6-gliedriges Hetaryl oder 5-  
gliedriges oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei N-  
Atome und/oder ein O- oder S-Atom oder ein oder zwei O- und/oder  
S-Atome bedeutet, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substi-  
tuiert sind durch einen bis drei Reste R<sup>a</sup>;

25

R<sup>a</sup> Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halo-  
gen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-  
C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl,  
C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl,  
Benzyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, 5- oder 6-  
gliedriges Hetaryl, 5- oder

35

6-gliedriges Hetaryloxy, C(=NOR')-OR" oder OC(R')<sub>2</sub>-  
C(R")=NOR",

738/2003 fc

07.11.2003

## 2

wobei die cyclischen Reste ihrerseits unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R<sup>b</sup>:

- 5 R<sup>b</sup> Cyano, Nitro, Halogen, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyl, Benzyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy oder C(=NOR<sup>a</sup>)-OR<sup>a</sup>;
- 10
- 15
- R<sup>a</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl;
- 20
- R<sup>a</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkynyl;
- 25
- R<sup>1</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;
- 30
- R<sup>2</sup> Phenyl, Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetarylcarbonyl oder 5- oder 6-gliedriges Hetarylsulfonyl, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substituiert sind durch ein bis drei Reste R<sup>a</sup>,
- 35
- C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylsulfonyl, oder C(R<sup>a</sup>)=NOR<sup>a</sup>, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R<sup>c</sup>:
- 40
- R<sup>c</sup> Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocyc-
- 45

## 3

lyl, 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei Reste  $R^a$  tragen können; und

$R^3$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl bedeuten, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen unsubstituiert oder durch einen bis drei Reste  $R^c$  substituiert sind;

und

b) einen oder mehrere Ethylen-Modulatoren (II) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen wie Derivate des Vinylglycins, Hydroxylamine, Oximether-derivate;
- Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:  $Co^{++}$ - oder  $Ni^{++}$ -Ionen in pflanzenverfügbarer Form radikalfangende phenolische Substanzen wie *n*-Propylgallat; Polyamine wie Putrescin, Spermin oder Spermidin; ACC-Strukturanaloga wie  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure oder L-Aminocyclopropen-1-carbonsäure; Salicylsäure oder Acibenzolar-S-Methyl; Strukturanaloga von Ascorbinsäure, die als Hemmstoffe der ACC-Oxidase fungieren wie Prohexadione-Ca oder Trinexapac-ethyl; und Triazolyle als Hemmstoffe von Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen, die als Hauptwirkung den Metabolismus von Gibberellinen blockieren wie Paclobutrazol oder Uniconazole;
- Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung, ausgewählt aus der Gruppe: Strukturanaloga des Ethylens wie 1-Methylcyclopropen oder 2,5-Norbornadien und 3-Amino-1,2,4-triazol oder  $Ag^{++}$ -Ionen.

in einem Gewichtsverhältnis I zu II von 20 : 1 bis 0,05 : 1.

2. Mischung nach Anspruch 1 wobei die Verbindung der Formel I ein Strobilurin-Derivat ausgewählt aus der Gruppe Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Trifloxystrobin, Picoxystrobin oder Pyraclostrobin ist.

3. Mischung nach Anspruch 1 wobei die Verbindung der Formel I Pyraclostrobin ist.

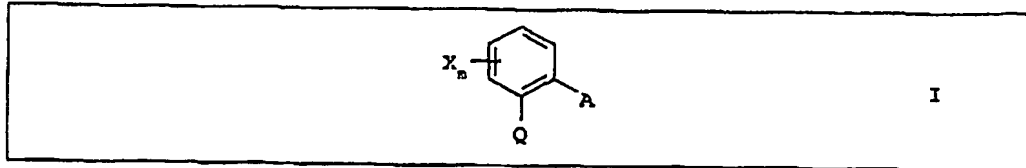
4. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um  $\text{Co}^{++}$ -Ionen, Aminoethoxyvinylglycin, Aminoxyessigsäure, Prohexadione-Ca, Trinexapac-ethyl,  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, Salicylsäure oder 3-Amino-1,2,4-triazol handelt.
5. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um  $\text{Co}^{++}$ -Ionen handelt.
6. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um Prohexadione-Ca handelt.
7. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um Prohexadione-Ca gemeinsam mit  $\text{Co}^{++}$ -Ionen handelt.
8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 wobei zusätzlich ein Azol III ausgewählt aus der Gruppe Bromoconazol, Cyproconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Metconazol, Myclobutanil, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol oder Triticonazol zugesetzt wird.
9. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 wobei zusätzlich ein oberflächenaktiver Stoff ausgewählt aus der Gruppe: Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Alkylphenoxypolyethoxyethanol, Fettalkohol, Fettalkoholalkoxylat oder Natriumdodecylsulfat eingesetzt wird.
10. Verfahren zur Bekämpfung des Rostbefalls bei Leguminosen, dadurch gekennzeichnet, dass die oberirdischen Pflanzenteile der Leguminosen mit einer wässrigen Aufbereitung einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 behandelt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Rostbefall auf Blättern und Früchten von Sojapflanzen bekämpft wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen durch *Phakopsora pachyrhizi* und/oder *Phakopsora meibomiae* ausgelösten Rostbefall handelt.
13. Verfahren zur Ertrags- und Qualitätssteigerung bei Leguminosen durch Anwendung von Mischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

Mischungen enthaltend Strobilurine und Ethylen-Modulatoren

### Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I



worin X, m, Q und a wie in der Beschreibung definiert sind und

10 b) einen oder mehrere Ethylen-Modulatoren (II) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- o Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen,
- 15 o Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren, oder
- o Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung, sowie

sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

20



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**